

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Shuko OKUI et al

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: PYRAZOLE DERIVATIVE, PRODUCTION PROCESS THEREOF, AND PEST CONTROL AGENT  
CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

**REQUEST FOR PRIORITY**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP00/04258, filed June 28, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-183162	June 29, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☒ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

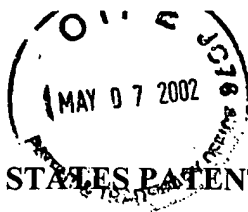


Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Harris A. Pitlick  
Registration No. 38,779



**22850**



37

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shuko OKUI, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/028,786

EXAMINER:

FILED: December 28, 2001

FOR: PYRAZOLE DERIVATIVE, PRODUCTION PROCESS THEREOF, AND PEST CONTROL AGENT CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number [PCT/JP00/04258], filed [June 28, 2000], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-183162	June 29, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCELLAND,  
MAIER & NEUSTADT P.C.

 #38,779

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850

10/028,780

3



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 6月29日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第183162号

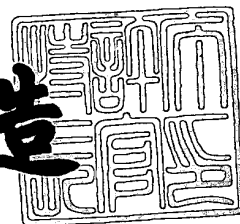
出 願 人  
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年12月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3106739

【書類名】 特許願

【整理番号】 J03676

【提出日】 平成11年 6月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 43/56

【発明の名称】 ピラゾール誘導体、及びこれを有効成分とする有害生物  
防除剤並びに製造中間体

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学  
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 奥井 周子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学  
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 興村 伸夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学  
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 福地 俊樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

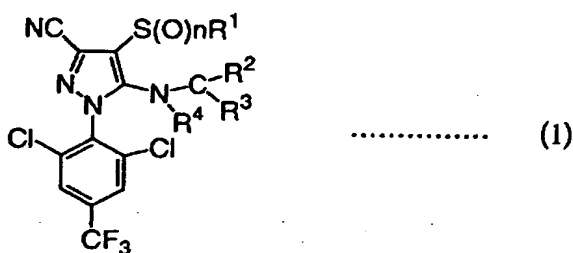
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピラゾール誘導体、及びこれを有効成分とする有害生物防除剤並びに製造中間体

【特許請求の範囲】

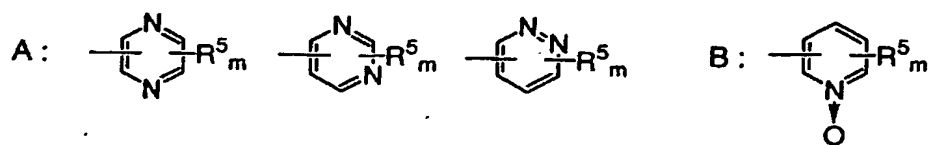
【請求項 1】 下記一般式 (1) で表される 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

【化 1】



(上記式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_2 \sim C_5$  のアルケニル基、 $C_2 \sim C_5$  のアルキニル基または  $C_1 \sim C_4$  のハロアルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基を示し、 $R^3$  は以下の A または B で示される含窒素ヘテロ 6 員環を示し、 $R^4$  は水素原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアシル基を示し、 $R^5$  は、水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、置換されてもよいフェノキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示し、 $m$  は 0 ~ 3、 $n$  は 0、1 又は 2 を示す。ただし、 $R^3$  が B である際には  $n \neq 0$  である。)

【化 2】



【請求項 2】  $R^5$  が水素原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のハ

ロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のハロアルコキシ基またはハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項 1 に記載の 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

【請求項 3】  $R^1$  が  $C_1 \sim C_2$  のアルキル基または  $C_1 \sim C_2$  のハロアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

【請求項 4】  $R^2$  および  $R^4$  が水素原子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

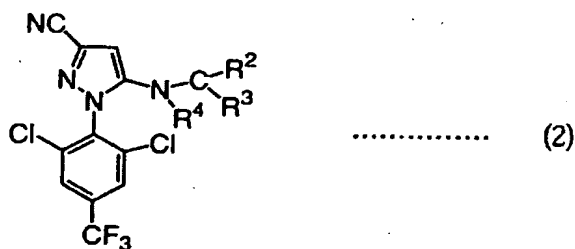
【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む有害生物防除剤。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む殺虫剤。

【請求項 7】 土壌処理用殺虫剤であることを特徴とする請求項 6 に記載の殺虫剤。

【請求項 8】 下記一般式 (2)

【化 3】



(上記式中、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々請求項 1 の定義に同じ) で表される 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤、特に農園芸用殺虫剤に存する。

【0002】

【従来の技術】

従来、農園芸分野では、各種害虫の防除を目的とした様々な殺虫剤等の有害生物防除剤が開発され実用に供されている。

例えば殺虫活性を有するピラゾール系化合物としては、特開昭 62-228065 号公報、特開昭 63-316771 号公報および特開平 3-118369 号公報等に 5 位に置換されてもよいアミノ基を有する 3-シアノ-1-フェニルピラゾール誘導体が開示されており、また特開平 5-148240 号公報には置換された 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールメチリデンイミノピラゾール誘導体が開示されており、さらには特開昭 64-47768 号公報、特開平 10-338676 号公報等には置換された 1-アリール-5-(ヘト)アリールメチルアミノピラゾール誘導体が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの農園芸用殺虫剤はいずれも殺虫効果、殺虫スペクトラム及び安全性などの点において全てを満足すべきものではなかった。

詳細には例えば、特開昭 63-316771 号公報等に記載のピラゾール系化合物は、殺虫活性に優れているものの、その哺乳動物に対する毒性面から農薬としての適用場面が限られ、安全性面に課題があった。

【0004】

一方、特開平 10-338676 号公報等に記載の化合物は、殺虫活性に優れ毒性も低減されてはいるが、魚毒性等に示されるような、近年問題となりつつある農薬の施薬区画周辺環境への負荷を軽減するという点においては、未だ改良の余地があり、しかも今後は環境保護対策が強化される方向であることを考慮すると、より厳しい規制に適した農薬の開発が望まれていた。

【0005】

さらに近年、市販品の殺虫剤に対して抵抗性を獲得した害虫の出現も問題となっている。例えば、野菜、果樹、花卉、茶、ムギ類及びイネ等の栽培において、様々な型の農薬（例えば、有機リン系農薬等）に抵抗性を獲得した種類の害虫が各地で出現しており、これらの害虫に起因する各種害虫の防除が年々困難になっており、化学構造の異なる新規農薬の出現が望まれている。

## 【0006】

一方、ジチオカルバメート系やフタルイミド系農薬等の様に病原菌や害虫が未だ抵抗性を獲得していない農薬もあるが、これらについては一般に施用薬量や施用回数が多く、施薬周辺環境への負荷軽減の観点から好ましいものではない。

上記のような状況下において、殺虫効果に優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、施薬周辺環境（以下、単に環境ということがある。）への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤、殺虫剤の開発が切望されている。

## 【0007】

本発明は、殺虫効果に優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤並びにその製造中間体を提供する。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上述した様な課題を解決すべく鋭意努力した結果、ピラゾール系化合物である 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体において、ピラゾール環 5 位のアルキルアミノ基に結合するヘテロアリール基を特定の含窒素ヘテロ 6 員環官能基とすることによって、さらに好ましくはこのヘテロ 6 員環官能基とピラゾール環とを結合するアルキルアミノ基を特定のものとする事、ピラゾール環 4 位の置換基を特定のアルキルチオ基またはスルフィニル基とすることによって、広い殺虫スペクトラムを有し、かつ魚毒性等で示される環境への毒性を低減した化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

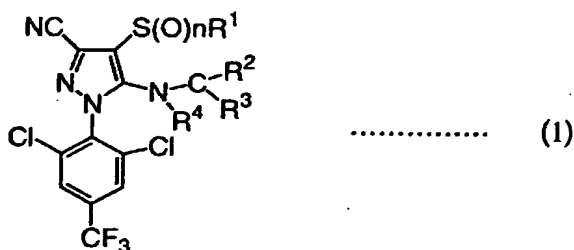
## 【0009】

さらに本発明におけるピラゾール誘導体は、公知のピラゾール系化合物群に対して上述した優れた性質を有するうえに、浸透移行性を介した効果に優れている。つまり本発明のピラゾール誘導体は、例えば、茎葉散布等の従来の施薬方法での効果はもちろんあるが、さらにはこの方法では多大な労力を費やしていた、吸汁害虫等の有害生物の防除に特に効果のある土壌処理による施薬方法に適用した際に、極めて有効な殺虫剤となるものである。

すなわち本発明の要旨は、下記一般式(1)

【0010】

【化4】

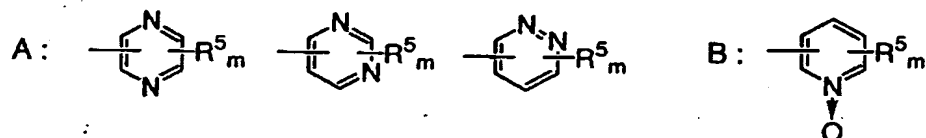


【0011】

(上記式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_2 \sim C_5$  のアルケニル基、 $C_2 \sim C_5$  のアルキニル基または  $C_1 \sim C_4$  のハロアルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基を示し、 $R^3$  は以下のAまたはBで示される含窒素ヘテロ6員環を示し、 $R^4$  は水素原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアシル基を示し、 $R^5$  は、水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、置換されてもよいフェノキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示し、 $m$  は 0~3 を、 $n$  は 0、1、2 を示す。ただし、 $R^3$  が B である際には  $n \neq 0$  である。) で表される 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体、およびこれを有効成分とする有害生物防除剤に存する。

【0012】

【化 5】

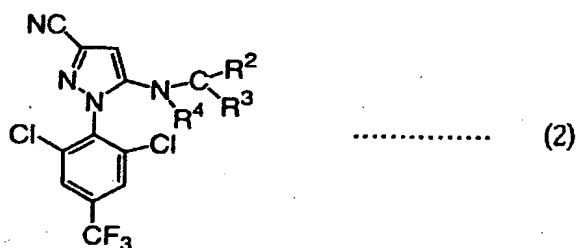


【0013】

さらに本発明のいま一つの要旨は、下記一般式 (2)

【0014】

【化 6】



【0015】

で表される 1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体、[上記式中、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  の定義は前述の一般式 (1) で定義に同じ] であり、これは前述の一般式 (1) で表される化合物の重要な製造中間体に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明において、前述の一般式 (1) で表される化合物における置換基  $R^1$  はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基等の  $C_2 \sim C_5$  のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基等の  $C_2 \sim C_5$  のアルキニル基；またはジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロ

ロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2、3、3-テトラフルオロプロピル基、2、2、3、3-ペンタフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、1、3-ジフルオロ-2-プロピル基、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、3、3、3-トリクロロプロピル基、4-クロロブチル基、4、4、4-トリフルオロブチル基、3、3、4、4、4-ペンタフルオロブチル基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基を示す。このうち好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基または $C_1 \sim C_4$ のハロアルキル基であり、中でも $C_1 \sim C_2$ のアルキル基または $C_1 \sim C_2$ のハロアルキル基、特にジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基等の $C_1 \sim C_2$ のハロアルキル基が好ましい。

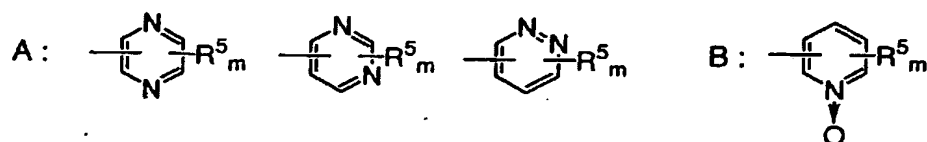
【0017】

$R^2$  は水素原子；またはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基を示す。このうち好ましくは、水素原子である。

$R^3$  は、特定のヘテロアリール基、具体的には以下のAまたはBで示されるピラジン環またはピリジン-1-オキサイド等の含窒素ヘテロ6員環である。（ $R^5$ 、 $m$ の定義は前述の通り）。

【0018】

【化7】



【0019】

$R^5$  としては具体的に、水素原子；水酸基；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-

ブチル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2、2、2-トリフルオロエチル基、2、2、2-トリクロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2、3、3-テトラフルオロプロピル基、2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、1、3-ジフルオロ-2-プロピル基、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、3、3、3-トリクロロプロピル基、4-クロロブチル基、4、4、4-トリフルオロブチル基、3、3、4、4、4-ペンタフルオロブチル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシ基；前述の  $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基または  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基等で置換されてもよいフェノキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブロモプロポキシ基、3、3、3-トリフルオロプロポキシ基、2、2、3、3-テトラフルオロプロポキシ基、2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロポキシ基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロポキシ基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロポキシ基、1、3-ジフルオロ-2-プロポキシ基、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、3、3、3-トリクロロプロポキシ基、4-クロロブトキシ基、4、4、4-トリフルオロブトキシ基、3、3、4、4、4-ペンタフルオロブトキシ基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、 $n$ -プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 $n$ -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、 $n$ -プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、 $n$ -ブチルスルフィニル基、イソブチルスル

フィニル基、*sec*-ブチルスルフィニル基、*t*-ブチルスルフィニル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*t*-ブチルスルホニル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスルホニル基；塩素原子、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基またはシアノ基を示す。

## 【0020】

このうち  $R^3$  としてはA、中でもピラジン環であることが好ましく、 $R^3$  がA、Bのいずれの場合においても  $R^5$  としては前述した様な水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基が好ましい。特に水素原子、アルキル基、ハロアルキル基が好ましい。又、 $R^3$  がBのときは、前述の一般式(1)において  $n \neq 0$  とすることによって、一般式(1)の化合物が示す魚毒性等の環境に対する毒性が低減されるので好ましい。 $m$  は0~3を示し、0又は1が好ましい。

## 【0021】

$R^4$  は水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基；またはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、*sec*-ブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基等の  $C_1 \sim C_4$  の直鎖もしくは分岐鎖アシル基を示す。このうち好ましくは水素原子である。 $n$  は0、1、2のいずれかを示し、特に0又は1が好ましい。尚、一般式(2)で表される化合物の各置換基についても、一般式(1)で表される化合物(1)について前述した通りのことと同様である。

## 【0022】

前述の一般式(1)および(2)の化合物においては、各々  $R^1 \sim R^5$  における好ましい置換基を組み合わせた化合物が、より好適な化合物である。

好ましい置換基の組み合わせとしては例えば、 $R^1$  が  $C_1 \sim C_2$  のアルキル基又は  $C_1 \sim C_2$  のハロアルキル基、好ましくは  $C_1 \sim C_2$  のハロアルキル基であ

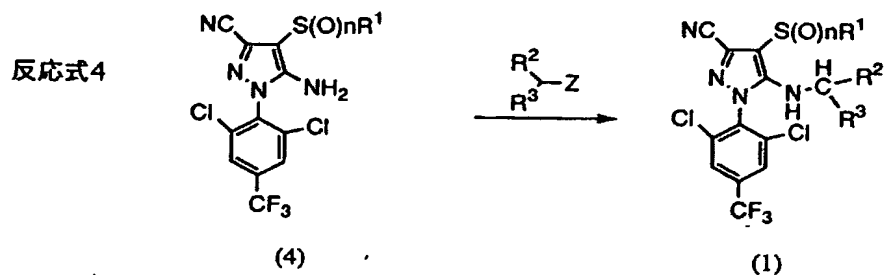
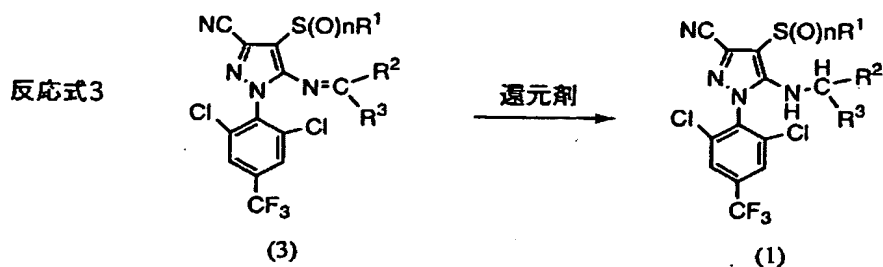
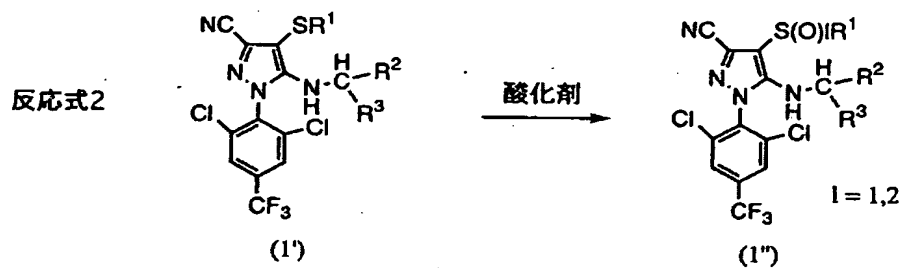
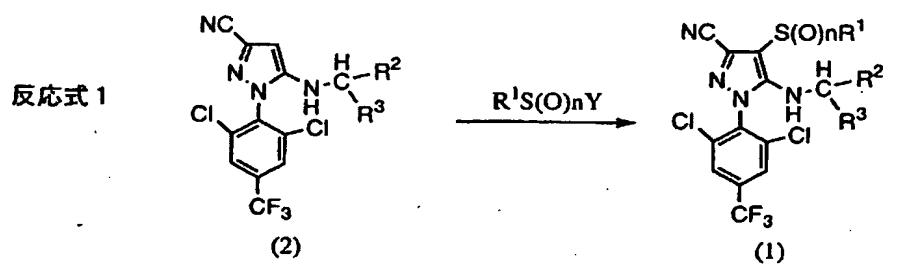
り、 $R^2$  および  $R^4$  が水素原子であり、 $R^3$  がピラジン環であり、 $R^5$  が水素原子で、 $n$  が 0 または 1 である化合物が挙げられる。この場合に、中でも  $R^1$  がフルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基で、 $n$  が 0 または 1 であるものが、有害生物防除剤、特に殺虫剤の有効成分として使用した場合に、殺虫活性が高く且つ魚毒性が低くなるので好ましい。

【0023】

前記一般式 (1) で表される本発明の化合物の製造方法としては、例えば下記反応式 - 1 ~ 4 が上げられる。

【0024】

【化 8】



【0025】

(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $n$ の定義は前述した通り。 $Y$ はハロゲン原子、ヒドロキシル基またはその塩、あるいはジアルキルアミノ基を示し、 $Z$ はハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示し、以下同様に定義する。)

反応式 1 の方法は、一般式 (2) で表される化合物を  $S(O)_nR^1$  化することを特徴とする。

本反応においては、一般式(2)で表される化合物と  $R^1 S(O)_n - Y$  を溶媒中、必要に応じて塩基の存在下で、化合物(2)に対して0.5~2.0モル当量、好ましくは0.8~1.5モル当量を用い、0℃~150℃、好ましくは0℃~100℃にて反応を行えばよい。

## 【0026】

本反応で用いる塩基としては、ジメチルアミンやピリジン、トリエチルアミン等のアミン化合物類のトシレートや塩酸塩、またはアルカリ金属の炭酸塩等の一般的に通常用いられる無機塩基が挙げられる。

本反応で用いる溶媒としてはベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられる。

## 【0027】

反応式-2の方法は、一般式(1')で表される化合物を酸化剤を用いて酸化することを特徴とする。

本反応においては、一般式(1')の化合物に対して0.2~5.0モル当量、好ましくは0.25~2.0モル当量の酸化剤を溶媒の存在下又は不存在下に加え、-20~150℃、好ましくは0~120℃の温度で反応を行えばよい。

## 【0028】

本反応で用いる酸化剤としては、m-クロロ過安息香酸、過酸化水素、過酢酸等が上げられる。本反応で用いる溶媒としてはベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサンもしくはテトラヒドロフラン等のエーテル類；またはメタノール、エタノールもしくはプロパノール等のアルコール類等の極性溶媒が挙げられる。

反応式-3の方法は、一般式(3)で表される化合物を還元剤によって還元することを特徴とする。

## 【0029】

本反応においては、一般式(3)で表される化合物に対して0.2~5.0モ

ル当量、好ましくは 0.25 ~ 2.0 モル当量の還元剤を溶媒の存在下又は不存在下に加え、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$  の温度で反応を行えばよい。

本反応で用いる還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化シアノホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムまたは水素化リチウムアルミニウム等が挙げられる。

本反応で用いる溶媒としては、ジエチルエーテル、ジオキサンもしくはテトラヒドロフラン等のエーテル類；またはメタノール、エタノールもしくはプロパノール等のアルコール類等の極性溶媒が挙げられる。

尚、一般式 (3) で表される化合物は従来公知の方法によればよいが、例えば特開平 5 - 1 4 8 2 4 0 に記載された方法によって製造すればよい。

#### 【0030】

反応式 4 の方法は、一般式 (4) で表される化合物をヘテロアリアルアルキル化することを特徴とする。

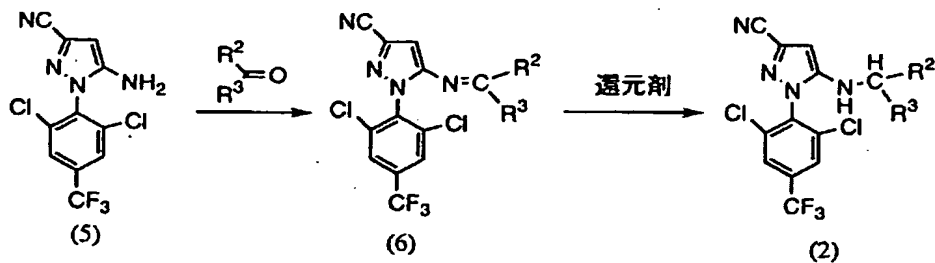
化合物 (4) で表される化合物またはそのアルカリ金属誘導体と  $\text{R}^3 \text{R}^2 \text{CHZ}$  で表される化合物を溶媒中、必要に応じて塩基の存在下にて  $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  で反応を行えばよい。本反応で用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。本反応で用いる塩基としては、ジメチルアミン、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類や、アルカリ金属の炭酸塩等の一般的に通常用いられる無機塩基等が挙げられる。

尚、一般式 (2) で表される化合物は、例えば下記反応式に従って製造する事が出来る ( $\text{R}^2 = \text{H}$  のものは (2') として記した)。尚、反応式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、Z の定義は前述の通りであり、R、R' はアルキル基を示す。

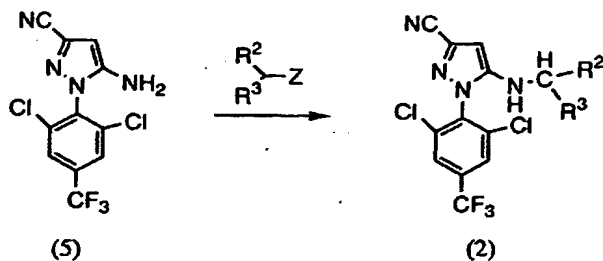
#### 【0031】

【化 9】

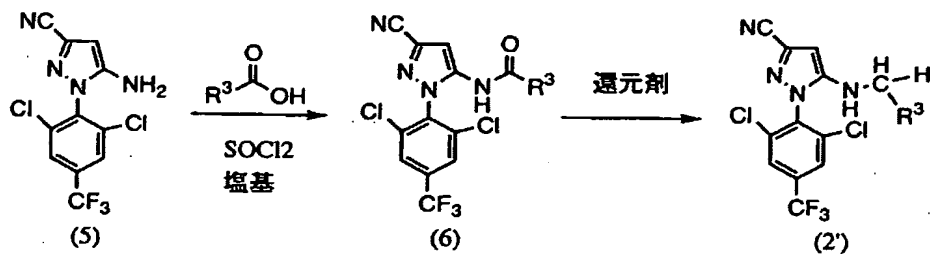
反応式5



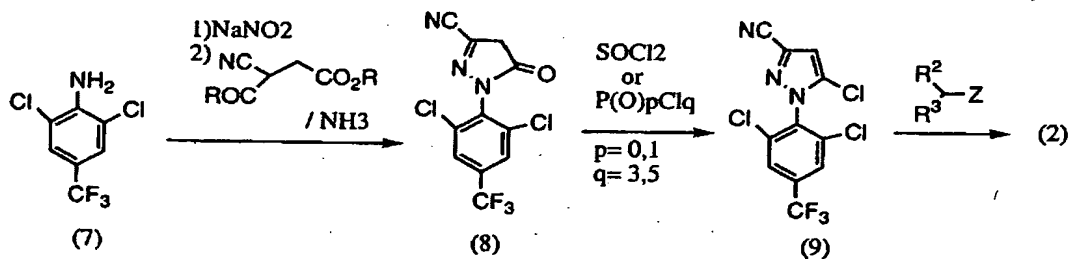
反応式6



反応式7

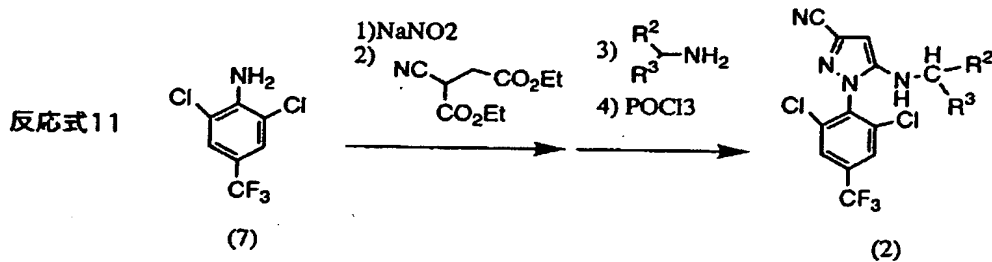
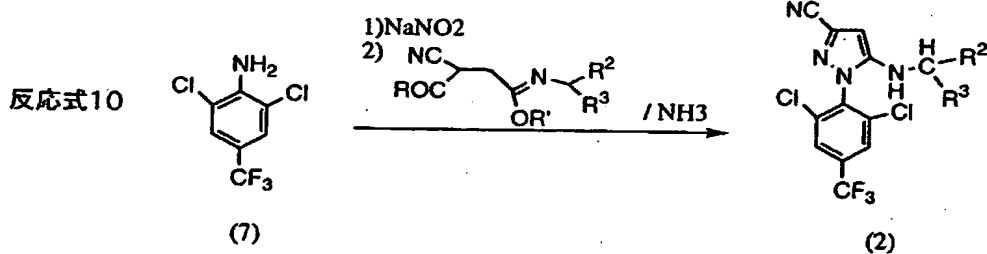
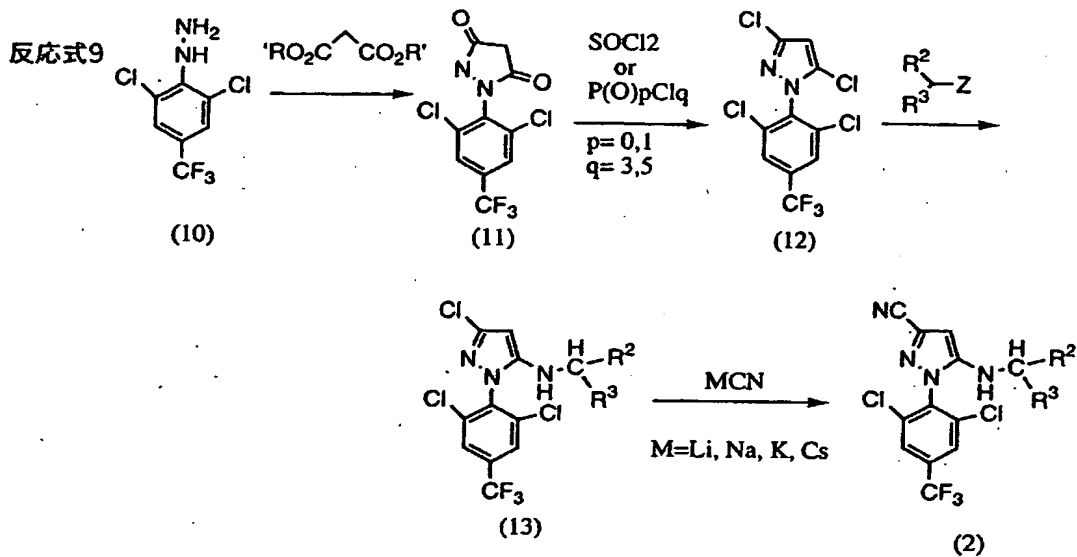


反応式8



【0032】

【化 10】



【0033】

一般式(1)で表される本発明の化合物は、農園芸用、衣食住関連または家畜・ペット用分野に於いて、節足動物(特にダニ類、昆虫類)、線虫類、蠕虫類もしくは原生動物などの有害生物防除剤として優れた効果を奏する。具体的には、セジロウンカ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシに代表されるアブラムシ

類等の半翅目；ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、コブノメイガ、コナガ等の鱗翅目；アズキゾウムシ等の鞘翅目；イエバエ、ネッタイシマカ、アカイエカ等の双翅目；直翅目等の昆虫の卵および幼虫にて対して高い防除活性を有しており、特に農園芸用の殺虫剤の有効成分として有用である。もっとも、本発明の化合物の防除対象となる昆虫は上記に例示したものに限定されない。

## 【0034】

一般式(1)で表される本発明の化合物を農園芸用の殺虫剤の有効成分として使用する場合には、単独でもよいが、当業界で汎用される農薬補助剤を加えた組成物として用いるのが好ましい。農園芸用殺虫剤の剤型は特に限定されないが、例えば乳剤、水和剤、粉剤、フロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。また、本発明の化合物の1種または2種以上を有効成分として配合することが出来る。

## 【0035】

上記の農園芸用殺虫剤を製造するために用いられる農薬補助剤は、例えば、農園芸用の殺虫剤の効果の向上、安定化、分散性の向上等の目的で使用するものであり、具体的には、坦体（希釈剤）、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等が挙げられる。液体坦体としては、水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メチルナフタレン；シクロヘキサン；動植物油；または脂肪酸等を挙げることが出来る。また、個体坦体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることが出来る。乳化剤、分散剤としては、通常の界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤；陽イオン系界面活性剤；非イオン系界面活性剤；または両性イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。また、ポリオキシエチレンオニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等の展着剤；ジ

アルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤を用いることが出来る。

【 0 0 3 6 】

農園芸用殺虫剤における有効成分の含有量は0.1 ～99.5%の範囲から選ばれ、製剤形態、施用方法等の種々の条件により適宜決定すればよいが、例えば、粉剤では約0.1 ～20重量%程度、好ましくは0.5 ～5 重量%程度、粒剤では約0.1 ～20重量%程度、好ましくは0.5 ～5 重量%程度、水和剤では約1 ～90重量%程度、好ましくは10～80重量%、乳剤では1 ～90重量%程度、好ましくは10～40重量%の有効成分を含有するように製造することが好適である。

【 0 0 3 7 】

例えば、乳剤の場合、有効成分である本発明化合物に対して溶剤及び界面活性剤等を混合して原液の乳剤を製造することが出来、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用してもよい。水和剤の場合、有効成分、固形坦体及び界面活性剤等を混合して原液を製造し、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用してもよい。粉剤の場合、有効成分と固形坦体等を混合してそのまま施用する事が出来、粒剤の場合には有効成分、固形坦体及び界面活性剤等を混合して造粒する事により製造し、そのまま施用することが出来る。もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は上述したものに限定されることはなく、有効成分の種類や施用目的に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

【 0 0 3 8 】

本発明の農園芸用殺虫剤には、有効成分である本発明化合物の他に、従来公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、昆虫生育調整剤、肥料、土壌改良剤等の任意の有効成分を配合してもよい。

本発明の農園芸用殺虫剤の施用方法は、特に限定されるものではなく、茎葉散布、水面施用、土壌処理、種子処理等のいずれの方法でも施用する事が出来る。例えば、茎葉散布の場合、5 ～1000ppm 、好ましくは10～500ppmの濃度範囲の溶液を10アール当たり100 ～200 L程度の施用量で用いることが出来る。水面施用の場合の施用量は通常、有効成分が5 ～15%の粒剤では10アール当たり1 ～10

K g である。土壌処理の場合、5～1000ppm の濃度範囲の溶液を 1 m<sup>2</sup> 当たり 1～10 L 程度の施用量で用いればよい。種子処理の場合、種子重量 1 K g 当たり 10～1000ppm の濃度範囲の溶液を 10～100 m l 程度施用処理すればよい。

【0 0 3 9】

中でも本発明化合物は、土壌処理することによって、トビイロウンカ等の吸汁加害をする害虫にたいして高い効果が期待出来る。

本発明の化合物を有効成分として用いてなる家畜、ペット用殺虫剤の施用方法は特に限定されるものではなく、ペット等の首輪に塗布する方法、家畜等に散布する方法等、いずれの方法でも施用することが出来る。

【0 0 4 0】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例 1> 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - トリフルオロメチルスルフィニル - 5 - (ピラジーン - 2 - イルメチルアミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリル (化合物 No. 1 2) の製造

5 - アミノ - 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - トリフルオロメチルスルフィニルピラゾール - 3 - カルボニトリル 1 0. 0 g、ホルミルピラジン 2. 5 g とトルエン 8 0 m l の混合物に p - トルエンスルホン酸 1 水和物 0. 1 g を加え、生成する水を除去しながら 1 0 時間加熱還流した。室温に冷却後、氷水 3 0 m l を加えて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、粗な 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - トリフルオロメチルスルフィニル - 5 - (ピラジーン - 2 - イルメチリデンイミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリルを得た。

【0 0 4 1】

上記で得た 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - トリフルオロメチルスルフィニル - 5 - (ピラジーン - 2 - イルメチリデンイミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリルのメタノール 1 0 0 m l 溶液に水素化ほう素ナトリウム 0. 9 g を徐々に加えた。室温にて 1 時間攪拌後、氷、酢酸エチルを

加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表 1 に記載の化合物 (No. 12) 7.0 g を得た。

融点 169 °C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.37(2H, m), 6.81(1H, m), 7.74(2H, d), 8.39(1H, d), 8.50(2H, m)

【0042】

<実施例 2> 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - メチルチオ - 5 - (ピラジン - 2 - イルメチルアミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリル (化合物 No. 1) の製造

5 - アミノ - 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル - 4 - メチルスルフェニルピラゾール - 3 - カルボニトリル 5.6 g、ホルミルピラジン 2.0 g とトルエン 60 ml の混合物に p - トルエンスルホン酸 1 水和物 20 mg を加え、生成する水を除去しながら 3 時間加熱還流した。室温に冷却後、トリエチルアミン 0.1 ml、氷水 30 ml を加えて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、粗な 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - メチルチオ - 5 - (ピラジン - 2 - イルメチリデンイミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリルを得た。

【0043】

上記で得た 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 - メチルチオ - 5 - (ピラジン - 2 - イルメチリデンイミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリルのメタノール 50 ml 溶液に水素化ほう素ナトリウム 0.7 g を徐々に加えた。室温にて 1 時間攪拌後、氷、酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し下記表 1 に記載の化合物 (No. 1) 5.1 g を得た。

融点 104 ~ 106 °C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.37(3H, s), 4.90(2H, d), 5.27(1H, m), 7.45(2H, m), 7.75(2H, s), 9.12(1H, dd)

【0044】

<実施例3> 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-トリフルオロメチルスルフィニル-5-(1-オキシピリジン-3-イルメチルアミノ)ピラゾール-3-カルボニトリル (化合物No. 21)

60%水素化ナトリウム0.1gをのN,N-ジメチルホルムアミド10mlに懸濁し、5-アミノ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-トリフルオロメチルスルフィニルピラゾール-3-カルボニトリル1gを徐々に加えた。室温で20分間攪拌後、15-クラウン-5-エーテル3滴、ついで3-クロロメチルピリジン-1-オキシド0.3gを加え室温で攪拌した。一夜放置後、水と酢酸エチルを加え1N塩酸で中和した。分液後、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表1に記載の化合物 (No. 21) 0.9gを得た。

融点 189 ~ 191 °C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 4.2-4.5(2H,m), 7.03(1H,d), 7.12(1H,t), 7.18(1H,t), 7.74(2H,s), 8.03(2H,m)

【0045】

<実施例4>

実施例1~3の方法に準じて表1に記載の化合物を合成した。以下に化合物No. とNMRデータを示す。

No.2

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 3.33(3H,s), 4.18(2H,d), 7.15(1H,t), 7.71(2H,s), 8.41(2H,d), 8.51(1H,d)

No.3

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 3.33(3H,s), 4.19(2H,d), 7.15(1H,bt), 7.71(2H,s), 8.40(1H,d), 8.42(1H,d), 8.51(1H,d)

No.4

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.28(3H,t), 2.74(2H,q), 4.61(2H,d), 5.12(1H,t), 7.75(2H,s), 8.43(1H,d), 8.49(1H,d), 8.53(1H,s)

N0.5

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.39(3H,t), 3.26(2H,m), 4.34(2H,d), 6.83(1H,t), 7.68(2H,d),  
8.35(1H,d), 8.47(1H,d), 8.51(1H,s)

【 0 0 4 6 】

N0.6

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.91(3H,t), 1.47(2H,m), 1.6(2H,m), 2.72(2H,t), 4.61(2H,d),  
5.13(1H,bt), 7.75(2H,s), 8.42(1H,d), 8.49(1H,d), 8.52(1H,s)

N0.7

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 3.30(2H,d), 4.57(2H,d), 4.87(1H,d), 5.02(1H,d), 5.13(1H,t),  
5.88(1H,m), 7.74(2H,s), 8.43(2H,s), 8.50(1H,d), 8.52(1H,s)

N0.8

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.66(2H,d), 5.27(1H,b), 5.30(1H,s), 5.61(1H,s), 7.76(2H,s),  
8.41(1H,d), 8.49(1H,d), 8.54(1H,s)

N0.10

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.43(2H,d), 6.75(1H,t), 6.78(1H,t), 7.75(2H,d), 8.41(1H,m),  
8.50(2H,m)

【 0 0 4 7 】

N0.11

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.70(2H,d), 5.60(1H,t), 7.80(2H,s), 8.4-8.6(3H,m)

N0.13

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.35(3H,s), 2.55(3H,s), 4.59(2H,d), 5.00(1H,bt), 7.74(2H,s),  
8.30(1H,s), 8.40(1H,s)

N0.14

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.56(3H,s), 4.63(2H,d), 5.53(1H,bs), 7.79(2H,s), 8.29(1H,s),  
8.41(1H,s)

N0.15

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.56(3H,s), 4.30(2H,m), 6.62(1H,bm), 7.72(2H,d), 8.25(1H,d),  
8.35(1H,d)

【 0 0 4 8 】

NO.16

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.35(2H,m), 6.85(1H,bs), 7.23(1H,d), 7.74(2H,d), 8.69(1H,d), 9.01(1H,s)

NO.18

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.68(2H,m), 6.71(1H,bs), 7.47(1H,d), 7.73(1H,d), 9.11(1H,d)

NO.19

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.1-4.5(2H,m), 6.69(1H,t), 7.10(2H,d), 7.21(1H,t), 7.77(2H,s), 8.10(2H,d)

NO.20

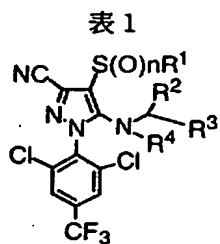
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.3(2H,m), 7.02(2H,d), 7.70(2H,s), 8.01(2H,d)

NO.22

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 4.84(2H,d), 6.35(1H,b), 7.31(3H,m), 7.77(2H,s), 8.15(1H,m)

【 0 0 4 9 】

【表 1】

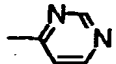
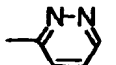
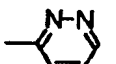
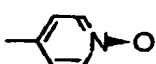

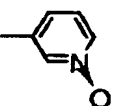
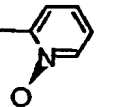


化合物No.	S(O) $nR^1$	$R^3$	m.p.(°C)
1	SCH <sub>3</sub>		104-106
2	SOCH <sub>3</sub>		198
3	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		147-149
4	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		106-107
5	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		158-162
6	SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>		124
7	-S-CH=CH <sub>2</sub>		101-103
8	SCH <sub>2</sub> F		119-120
9	SCHF <sub>2</sub>		117-118
10	SOCHF <sub>2</sub>		178
11	SCF <sub>3</sub>		115-117
12	SOCF <sub>3</sub>		169
13	SCH <sub>3</sub>		121-123
14	SCF <sub>3</sub>		132-133
15	SOCF <sub>3</sub>		186-188

【 0 0 5 0 】

【表 2】

表 1 続き

化合物No.	S(O) $n$ R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	m.p.(°C)
16	SOCF <sub>3</sub>		101-103
17	SCH <sub>3</sub>		151-153
18	SOCF <sub>3</sub>		79-81
19	SOCHF <sub>2</sub>		202-204
20	SOCF <sub>3</sub>		179
21	SOCF <sub>3</sub>		189-191
22	SOCF <sub>3</sub>		183-185

## 【0051】

<実施例 5> 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 5 - (ピラジン - 2 - イルメチルアミノ) ピラゾール - 3 - カルボニトリル (製造中間体の合成)

5 - アミノ - 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) ピラゾール - 3 - カルボニトリル 3.2 g、ホルミルピラジン 1.1 g とトルエン 30 ml の混合物に p - トルエンスルホン酸 1 水和物 10 mg を加え、生成する水を除去しながら 1 時間加熱還流した。室温に冷却後、トリエチルアミン 0.1 ml、氷水 30 ml を加えて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、粗な 1 - (2, 6 - ジクロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 5 - (ピラジン - 2 - イルメチリデンイミノ) ピラゾール - 3 - カルボ

ニトリルを得た。

【0052】

上記で得た 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-(ピラジン-2-イルメチリデンイミノ)ピラゾール-3-カルボニトリルのメタノール 30 ml 溶液に水素化ほう素ナトリウム 0.4 g を徐々に加えた。室温にて一夜放置後、氷、酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し 1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-(ピラジン-2-イルメチルアミノ)ピラゾール-3-カルボニトリル 2.7 g を得た。

融点 170 ~ 171 °C

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>): 4.47(2H,d), 4.59(1H,t), 5.96(1H,s), 7.80(2H,s), 8.52(2H,m), 8.62(1H,s)

【0053】

以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺虫剤の製剤例を示すが、本発明の使用形態は下記のものに限定されるものではない。

<製剤例 1> 水和剤

本発明の化合物 20 重量部、カーブレックス # 80 (ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名) 20 重量部、STカオリンクレー (カオリナイト、土屋カオリン社、商品名) 52 重量部、ソルポール 9047K (アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 5 重量部、ルノックス P65L (アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 3 重量部を配合し、均一に混合粉碎して、有効成分 20 重量%の水和剤を得た。

【0054】

<製剤例 2> 粉剤

本発明の化合物 2 重量部、クレー (日本タルク社製) 93 重量部、カーブレックス # 80 (ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名) 5 重量部を均一に混合粉碎して、有効成分 2 重量%の粉剤を製造した。

<製剤例 3> 乳剤

本発明の化合物 20 重量部をキシレン 35 重量部及びジメチルホルムアミド 30 重量部からなる混合溶媒に溶解し、これにソルポール 3005 X（非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物、東邦化学株式会社、商品名）15 重量部を加えて、有効成分 20 重量%の乳剤を得た。

【0055】

#### <製剤例 4> フロアブル剤

本発明の化合物 30 重量部、ソルポール 9047 K 5 重量部、ソルボン T-20（非イオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）3 重量部、エチレングリコール 8 重量部および水 44 重量部をダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で混合粉碎し、このスラリー状混合物に 1 重量%キサントガム（天然高分子）水溶液 10 重量部を加え、良く混合粉碎して、有効成分 20 重量%のフロアブル剤を得た。

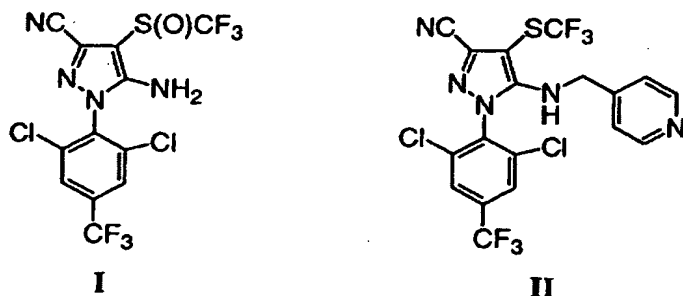
【0056】

以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺虫剤の試験例を示すが、本発明の使用形態は下記のものに限定されることはない。

また、対照化合物として特開昭 63-316771 号公報に記載の化合物 I 及び特開平 10-338676 号公報に記載の化合物 II を同様に試験に供した。

【0057】

【化 11】



【0058】

#### 試験例 1：トビイロウンカの幼虫に対する殺虫効果

ガラス円筒（内径 3 cm×長さ 17 cm）に稲の芽だし苗をセットし、トビイ

ロウンカ4 令幼虫を5頭放虫した。製剤例3の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液0.5mlを上記のガラス円筒に散布塔（みずほ理化製）を用いて散布した（1濃度、2反復）。25℃の恒温室内に保持し、処理5日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表2に示す（表中の化合物番号は表1に対応している）。

【0059】

【表3】

表2

化合物No.	濃度(ppm)	殺虫率(%)
1	500	100
2	500	100
4	500	100
5	500	100
8	500	100
10	500	100
11	500	100
12	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
20	500	100
21	500	100
I	500	100
II	500	100

【0060】

トビイロウンカは局所的に群生して稲を吸汁加害し、稲を枯死させる被害、いわゆる坪枯れと呼ばれる被害をもたらす水稻の害虫である。特に南部日本では最も重要な問題害虫の一つとして位置づけられており、本種の防除は必須となつて

いる。表 2 から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い殺虫活性を示した。また、その殺虫活性は化合物 I、II と比較しても遜色の無いものであった。

【 0 0 6 1 】

試験例 2 : コナガの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液中に、キャベツ切葉（直径 6 c m）を 1 分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 c m）にいれ、このカップ内にコナガの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。2 5℃の恒温室内に保持し、放虫 4 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表 3 に示す（以下の表中、化合物番号は表 1 に対応している）。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 3

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
8	500	100
10	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
14	500	100
15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
20	500	100
21	500	100
22	500	100
I	500	100
II	500	100

【0063】

コナガは幼虫期にアブラナ科野菜の茎葉部を摂食する害虫であり、年間世代数の多さによる発生密度の激増とともに、殺虫剤に対する抵抗性を発達させやすいという性質から、露地栽培の野菜害虫の中でも最も防除が困難である種と位置づけられている。また、本種の防除場面では、抵抗性問題から常に有効な新規殺虫

剤が切望されている。表 3 から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い殺虫活性を示した。また、その殺虫活性は化合物 I、II と比較しても遜色の無いものであった。

【0064】

試験例 3：ハスモンヨトウの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液中に、キャベツ切葉（直径 6 c m c m）を 1 分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 c m）にいれ、このカップ内にハスモンヨトウの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。25℃の恒温室内に保持し、放虫 5 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表 4 に示す（以下の表中、化合物番号は表 1 に対応している）。

【0065】

【表 5】

表 4

化合物 N o .	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
1 1	5 0 0	1 0 0
1 2	5 0 0	1 0 0
1 4	5 0 0	1 0 0
1 5	5 0 0	1 0 0
1 6	5 0 0	1 0 0
1 8	5 0 0	9 0
2 0	5 0 0	1 0 0
2 1	5 0 0	1 0 0
2 2	5 0 0	1 0 0
I	5 0 0	1 0 0
I I	5 0 0	1 0 0

【0066】

ハスモンヨトウは雑食性の害虫で、野菜類や畑作物などを広範囲に加害する。本種幼虫は茎葉部分に限らず、花蕾・果実等も好むため、収穫物の品質劣化や減

収に直接繋がる被害をもたらす。従って、少発生でも本種の防除は必須となっている。表4から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い殺虫活性を示した。また、その殺虫活性は化合物I、IIと比較しても殆ど遜色の無いものであった。

【0067】

試験例4：アズキゾウムシの成虫に対する殺虫効果

ガラス円筒（内径3cm×長さ15cm）にあずき豆2個し、アズキゾウムシ成虫を10頭放虫した。製剤例3の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液0.3mlを上記のガラス円筒に散布塔（みずほ理化製）を用いて散布した（1濃度、2反復）。25℃の恒温室内に保持し、処理4日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表5に示す（表中の化合物番号は表1に対応している）。

【0068】

【表 6】

表 5

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
1	5 0 0	1 0 0
2	5 0 0	1 0 0
3	5 0 0	1 0 0
4	5 0 0	1 0 0
5	5 0 0	1 0 0
8	5 0 0	1 0 0
9	5 0 0	1 0 0
1 0	5 0 0	1 0 0
1 1	5 0 0	1 0 0
1 2	5 0 0	1 0 0
1 3	5 0 0	1 0 0
1 4	5 0 0	1 0 0
1 5	5 0 0	1 0 0
1 6	5 0 0	1 0 0
1 7	5 0 0	1 0 0
1 8	5 0 0	1 0 0
1 9	5 0 0	1 0 0
2 0	5 0 0	1 0 0
2 1	5 0 0	1 0 0
2 2	5 0 0	1 0 0
I	5 0 0	1 0 0
II	5 0 0	1 0 0

【0 0 6 9】

表 5 から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い殺虫活性を示した。また、その殺虫活性は化合物 I、II と比較しても殆ど遜色の無いものであった。

【0070】

試験例 5：モモアカアブラムシの幼虫に対する殺虫効果

水を入れたスクリービン（容量：10ml）に、だいこん葉の葉柄部を挿し、モモアカアブラムシを1葉当り5～6頭接種した。接種後、ガラス円筒（径：5cm、高さ：15cm、メッシュの蓋付き）に入れ、3日間25℃の恒温室内でアブラムシを増殖させた。だいこん葉上のアブラムシ成虫を除去した後、葉を製剤例3の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液に浸漬処理（約5秒間）し、ガラス円筒内に戻した（1濃度、2反復）。25℃の恒温室内に保持し、処理後4日目にだいこん葉上のアブラムシ数を調査し、その結果に基づき殺虫率（%）を求めた。結果を表6に示す（表中の化合物番号は表1に対応している）。

【0071】

【表 7】

表 6

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
7	500	100
8	500	100
9	500	100
10	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
16	500	100
17	500	100
19	500	100
20	500	100
21	500	100
I	500	100
II	500	100

## 【0072】

モモアカアブラムシは、野菜・果樹類および畑作物などの広範囲の植物に寄生する最も代表的なアブラムシである。本種は、葉に群がって寄生、吸汁し、葉を黄変・萎縮させ、あるいは葉に排泄物（甘露）を堆積させてそこにすす病菌を繁殖させることで、作物の生育を著しく阻害する。同時に、本種は作物の重要問題病害であるモザイク病の病原ウイルスを伝搬するという害ももたらす。表6 から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い

殺虫活性を示した。また、その殺虫活性は化合物 I、II と比較しても殆ど遜色の無いものであった。

【0 0 7 3】

以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺虫剤の環境に対する安全性試験例を示す。

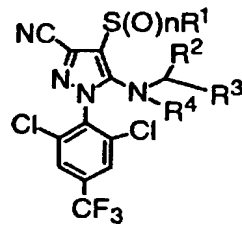
#### 試験例 6 : ヒメダカを用いた魚毒性試験

各化合物 1 0 m g を 1 m l のジメチルスルホキシドに溶解し、1 リットルの蒸留水を入れたガラスビーカーに 0 . 0 5 m l 添加し、0 . 5 p p m 水溶液を得た。この水溶液にヒメダカ（成魚、平均魚重：約 3 6 0 m g）5 頭を入れてヒメダカの生死を観察し（保持条件：2 5 ± 2 °C）、4 8 時間後の死亡率を算出％で示した（1 区 5 魚／ビーカー、1 連制）。結果を表 7 に示す（表中の化合物番号は表 1 に対応している）。また、対照化合物として以下に示す構造の特開昭 6 3 - 3 1 6 7 7 1 号公報に記載の化合物 I 及び特開平 1 0 - 3 3 8 6 7 6 号公報に記載の化合物 II、III を同様に試験に供した。

【0 0 7 4】

【表 8】

表7

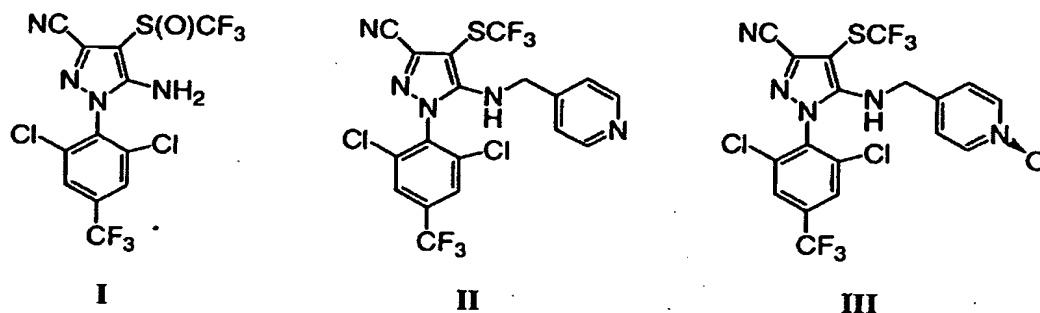


$R^2 = H, R^4 = H$

化合物No.	$S(O)nR^1$	$R^3$	魚毒性 (%)
2	$SOCH_3$		0
16	$SOCF_3$		0
17	$SCH_3$		0
20	$SOCF_3$		0
21	$SOCF_3$		0
22	$SOCF_3$		0
I			100
II			80
III			60

【0075】

## 【化 12】



## 【0076】

水稻のように防除薬剤が直接水系に入り込むような場面では、魚毒性が低いことが必須であり、またそれ以外の場面でも低魚毒性も含む環境に対する高い安全性が望まれている。表7から明らかなように、化合物I、IIおよびIIIを用いた試験では、魚の死亡率が比較的高い値を示したのに対して、本発明化合物はいずれも死亡例を認めなかった。従って、本発明化合物はいずれも低魚毒性である。

## 【0077】

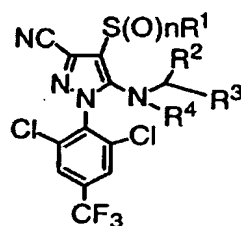
試験例7：トビイロウンカの幼虫に対する浸透移行性を介した殺虫効果

プラスチック製コップ植えの稲幼苗（草丈10cm程度）の根を水で洗い、細根を痛めないように土をよく洗い流した。切れ目を入れたウレタンチップ（径3cm、高さ2cm）に茎部をはさみ、予め50mlの薬液（製剤例1の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液）を入れた三角フラスコ内に根部を挿し（稲幼苗2-3本／フラスコ）、ウレタンチップをフラスコの口に挟み込み、稲苗を固定した。その上にガラス管（径3cm、高さ5cm）を載せ、ウレタンチップに挟み込み、テープで固定した。この状態で25℃の恒温室内に3日間保持した。このガラス管内にトビイロウンカ幼虫5頭を入れた後、ウレタンチップで蓋をし、25℃の恒温室内に保持した。（1濃度、2反復）。処理後4日目に幼虫の生死および苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭として殺虫率（%）を求めた。この試験を有効成分濃度の異なる3つの薬液について行った。結果を表8に示す（表中の化合物番号は表1に対応している）。また、対照化合物として前述した化合物IIを同様に試験に供した。

【0078】

【表9】

表8

 $R^2 = H, R^4 = H$ 

殺虫率 (%)

化合物No.	S(O)nR <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	12.5ppm	3.1ppm	0.8ppm
2	SOCH <sub>3</sub>		100	100	100
12	SOCF <sub>3</sub>		100	100	100
16	SOCF <sub>3</sub>		100	100	100
17	SCH <sub>3</sub>		100	100	100
20	SOCF <sub>3</sub>		100	100	100
21	SOCF <sub>3</sub>		100	100	100
II	SCF <sub>3</sub>		100	50	20

【0079】

トビイロウンカは試験例1に記載した様な害をもたらす重要問題害虫種である。本種は稲の根元に生息して吸汁加害するために、本種を防除する場合、茎葉部に散布するような施用方法では発見の遅れや根元まで十分に薬剤が行き渡らないなどの理由から、十分な効果が上がらないことがある。これを避ける方法として、本種が多発生する前に土壌表面に薬剤を処理（粒剤処理）する方法が挙げられる。但し、このような方法で高い防除効果を上げるためには、薬剤の性質として

植物体内に浸透移行する性質が必要である。表 8 から明らかなように、重要問題害虫である本種に対して本発明化合物はいずれも高い浸透移行性を介した殺虫活性を示した。一方、化合物 II はこのような作用が低いため、本発明化合物に比べて効果が明らかに低かった。

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明の 1 - アリール - 3 - シアノ - 5 - ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体は、殺虫効果に優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な殺有害生物防除剤として有用である。

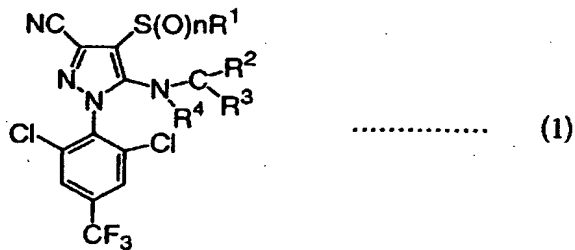
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 殺虫スペクトラムが広くて殺虫活性に優れており、且つ施薬周辺環境への悪影響が少ないという高い安全性を併せ持つ、新規な殺有害生物防除剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される1-アリール-3-シアノ-5-ヘテロアリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

【化1】



(上記式中、 $R^1$  はアルキル基、ハロアルキル基等を示し、 $R^2$  は水素原子、アルキル基を示し、 $R^3$  は特定の含窒素ヘテロ6員環を示し、 $R^4$  は水素原子、アルキル基等を示し、 $m$ は0～3、 $n$ は0、1、2を示す。ただし、 $R^3$  がピリジン-1-オキサイド類であるときは $n \neq 0$ 。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
氏 名 三菱化学株式会社